

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316934  
(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl. C09D183/05  
C09D 7/12  
C09D183/06

(21)Application number : 09-128412 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP  
(22)Date of filing : 19.05.1997 (72)Inventor : YAMAMOTO MASAKI  
ISHIDA HIDEAKI  
TANIGAWA KEIKO

## (54) COATING SOLUTION FOR FORMING SILICA FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating soln. which can form a thick silica film free from cracks and adhering well to various substrates.

**SOLUTION:** This coating soln. essentially contains a hydrotrialkoxysilane (A) of the formula:  $\text{HSi}(\text{OR}1)\text{a}(\text{OR}2)\text{b}(\text{OR}3)\text{c}$  (wherein R1, R2, and R3 are each alkyl; and a, b, and c are each an integer of 0-3 provided  $a+b+c=3$ ), an alkoxysilane or polyalkoxysilane (B) of the formula:  $\text{SiOd}(\text{OR}4)\text{e}(\text{OR}5)\text{f}(\text{OR}6)\text{g}(\text{OR}7)\text{h}$  (wherein R4 to R7 are each alkyl;  $0 \leq d \leq 1.2$ ;  $0 \leq e \leq 4.0$ ;  $0 \leq f \leq 4.0$ ;  $0 \leq g \leq 4.0$ ; and  $0 \leq h \leq 4.0$  provided  $4.0 \geq e+f+g+h \geq 1.6$  and  $2d+e+g+h=4$ ), an org. solvent (C) boiling at 100-170°C, an org. solvent (D) boiling at 60°C or higher but lower than 100°C, an org. carboxylic acid (E), and a sulfonic acid catalyst (F). In the soln., ingredient A is contained in a concn. of 5-30 wt.%; and the molar ratio (in terms of Si) of ingredient B to ingredient A is lower than 1.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316934

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 183/05

7/12

183/06

識別記号

F I

C 0 9 D 183/05

7/12

183/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-128412

(22) 出願日

平成9年(1997)5月19日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 昌樹

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 石田 英明

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 谷川 景子

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 シリカ被膜形成用塗布液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 クラックのない厚膜の形成が可能で、各種基材に良好な密着性を有するシリカ被膜を形成する塗布液。

【解決手段】 A. 下記一般式 (I) で示されるハイドロトリアルコキシシラン

$$\text{HSi}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c$$

(I)

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はアルキル基、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  はいずれも0以上3以下の整数で、かつ  $a+b+c=3$ 、)

B. 下記示性式 (II) で示されるアルコキシシランまたはポリアルコキシシラン

$$\text{SiO}_d(\text{OR}^4)_e(\text{OR}^5)_f(\text{OR}^6)_g(\text{OR}^7)_h \quad (\text{II})$$

(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はアルキル基、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $2$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq f \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq g \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0$  であり、且つ、 $4 \cdot 0 \geq e+f+g+h \geq 1$ 、 $6$ 、 $2d+e+f+g+h=4$ )

C. 沸点が  $100^\circ\text{C}$  以上  $170^\circ\text{C}$  以下の有機溶媒

D. 沸点が  $60^\circ\text{C}$  以上  $100^\circ\text{C}$  未満の有機溶媒

E. 有機カルボン酸

F. スルホン酸触媒

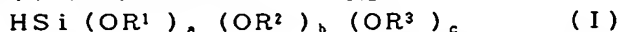
を必須成分とする。

(2)

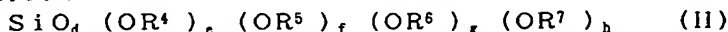
特開平10-316934

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. 下記一般式(I)で示されるハイド



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は炭素数1〜4のアルキル基を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はいずれも0以上3以下の整数で、かつ $a+b+c=3$ である。)



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は炭素数1〜4のアルキル基を表し、

$0 \leq d \leq 1$ 、 $2$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq f \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq g \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0$ であり、

且つ、 $4$ 、 $0 \leq e+f+g+h \leq 1$ 、 $6$ 、 $2d+e+f+g+h=4$ である。)

C. 沸点が $100^\circ\text{C}$ 以上 $170^\circ\text{C}$ 以下の有機溶媒D. 沸点が $60^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 未満の有機溶媒

E. 有機カルボン酸

F. スルホン酸触媒

を必須成分とし、A成分を5〜30重量%(対塗布液重量)含有し、且つ、A成分に対するB成分の量がSi換算のモル比で1以下であるシリカ被膜形成用塗布液。

【請求項2】 C成分に対するD成分の量が重量比で0.01以上3以下であることを特徴とする請求項1記載のシリカ被膜形成用塗布液。

【請求項3】 C成分とD成分の少なくとも一方が水酸基を有する有機溶媒であることを特徴とする請求項1または2記載のシリカ被膜形成用塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ被膜形成用塗布液に関するものである。本発明の塗布液は、半導体基板、ガラス、セラミックス等の基材に良好な密着性でクラックなく下地を平坦化するシリカ被膜を形成することができる。本発明によれば、半導体素子や液晶表示素子などにおける平坦化膜や保護膜に好適に用いられるシリカ被膜を提供することが出来る。

【0002】

【従来の技術】各種シリケートを原料にゾルゲル法を用いて各種基盤にシリカ被膜を形成することが各分野で行なわれている。なかでもスピンコーティング法で薄膜を形成する方法は、その簡便さから製造工程上有効な手段である。具体的には超LSIの製造プロセス分野における多層配線プロセスの配線段差の平坦化膜、液晶表示素子の保護膜などに、スピンコーティング法でシリカ被膜を形成する方法が広く用いられている。(特開昭55-34258)

【0003】一方、近年の超LSIの高集積化、多機能化に伴い、これらのシリカ被膜に高度な要求がなされている。特に、半導体の多層配線デバイスの平坦化膜用途では配線の微細化に伴って、異なる配線幅の段差を一回の塗布で平坦化するために、充分な膜厚の被膜を形成し

ロトリアルコキシシラン

【化1】

B. 下記示性式(II)で示されるアルコキシシランまたはポリアルコキシシラン

【化2】

得る塗布液が強く求められている。しかし、膜を厚くするために単純に液中のシランの濃度の高い液を塗布する方法では、硬化の際の収縮により膜にクラックが生じ断線の原因につながるという欠点がある。

【0004】この欠点を改善すべく、収縮の小さいシリカ源として3官能のアルキルトリメトキシシランを用いた塗布液が提案されている(特開昭63-24107-6)。しかしながら、これより得られる膜は後工程の酸素プラズマ処理の際に不安定であるという欠点を有する。具体的には、プラズマのエネルギーによってSi-C結合にダメージを受けやすく、その結果、クラックが生じる、或いは発生する有機物由来のアウトガスにより、またはアルキル基が酸素プラズマに損傷されて吸湿の原因となってアルミ配線の腐食が起こりやすい等の問題があるため、被膜形成後にプラズマ照射される部分を選択的に除去するためのエッチバックと呼ばれる工程が不可欠で、生産性の低下を免れない。

【0005】低収縮で、かつ後処理工程のエッチバックが不要な塗布液として、アウトガスの原因の有機官能基をもたないハイドロトリメトキシシランをシリカ源に用いた塗布液も提案されている(特願平7-255051)。しかし、この液はシランの縮重合反応が速いため、性能を発揮すべく可使時間が短いなどの問題がある。もし、可使時間を長くするためにはシランの濃度を低下する方法があるが、このような塗布液からは充分な膜厚が得られず、下地の平坦化が不十分であるなどの問題がある。

【0006】本発明者らは、ハイドロトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランまたはポリアルコキシシランを組み合わせ、沸点が $100^\circ\text{C}$ 以上 $170^\circ\text{C}$ 以下の有機溶媒を使用した塗布液から、クラックなく均一な膜の形成が可能で、且つ、可使時間が長く、エッチバック処理が不要なシリカ被膜が得られることを見出し、特願平9-030392にて提案した。しかし、この塗布液でも凹凸状の下地をクラックなく平坦化するには、塗布膜厚を $2500\text{\AA}$ 以下に設定する必要があり、この条件では平坦化が不十分なため、二度塗りを行う必要が生じ、近年強く望まれている工程の短縮化の妨げになることがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術が有する欠点を克服し、性能発揮のための可使時間が長く、クラックなく、特に一度塗りで厚膜の形成が

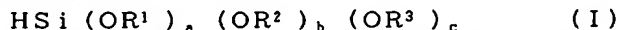
(3)

特開平10-316934

可能で、且つ、半導体、ガラス、各種セラミック基材等の各種基材に良好な密着性を有し、下地を良好に平坦化する等の特徴を有し、特に半導体素子や液晶表示素子などにおける平坦化膜や保護膜に好適に用いられるシリカ被膜形成用塗布液の提供を目的とする。

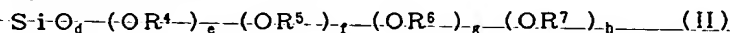
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上記A、B、C、E、Fに、さらに沸点が60℃以上100℃より低い有機溶媒Dを、沸点が100℃以



【0010】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、a、b、cはいずれも0以上3以下の整数で、かつ $a+b+c=3$ である。)

B. 下記示性式(II)で示されるアルコキシシランまた



【0012】(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $2$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq f \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq g \leq 4$ 、 $0$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0$ であり、且つ、 $4$ 、 $0 \leq e+f+g+h \leq 1$ 、 $6$ 、 $2d+e+f+g+h=4$ である。)

C. 沸点が100℃以上170℃以下の有機溶媒

D. 沸点が60℃以上100℃未満の有機溶媒

E. 有機カルボン酸

F. スルホン酸触媒

を必須成分とし、A成分を5～30重量% (対塗布液重量) 含有し、且つ、A成分に対するB成分の量がSi換算のモル比で1以下であるシリカ被膜形成用塗布液に存する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるA成分としては、通常トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、モノメトキシジエトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、モノメトキシジブトキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、モノエトキシジブトキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノプロポキシジブトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノブトキシジエトキシシラン、モノブトキシジプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、モノメトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノブトキシシランなどのハイドロトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランが好ましい。A成分の塗布液全体における必須濃度は5重量%以上30重量%以下である。5重量%よりも少ないと膜厚が小さい膜しか得られず、下地段差の平坦化性能が低いものとなる。逆に、30重量%

以上170℃以下の有機溶媒Cに対し特定の重量比で使用した場合、均一でかつ一度塗りでも十分に厚膜なシリカ被膜が形成されることを見いだした。すなわち、本発明の要旨は、

A. 下記一般式(I)で示されるハイドロトリアルコキシシラン

【0009】

【化3】

はポリアルコキシシラン

【0011】

【化4】

よりも多い場合、膜厚の面内均一性が良好な膜が得られない。

【0014】本発明のB成分は、前記示性式で示されるアルコキシシランまたはポリアルコキシシランで、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリブトキシモノメトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノエトキシシラン、トリエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシジブトキシシラン、トリブトキシモノエトキシシラン、トリプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシジブトキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン等のテトラアルコキシシランまたはこれらのオリゴマーであり、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはそれらのオリゴマーである。テトラアルコキシシランのオリゴマーを得る方法は特に限定されるものでなく、公知の任意の方法で得られたものが使用できる。

(4)

特開平10-316934

【0015】公知の方法としては、テトラアルコキシシランから酸触媒下での部分加水分解反応およびそれに続いての縮合反応によって得る方法が挙げられる。B成分がオリゴマーの場合、示性式中のdは縮合によって生成するシロキサン結合のSi原子1個当たりの平均数、 $e + f + g + h$ はアルコキシ基の残基のSi原子1個当たりの平均数を示すものである。上記の方法によりオリゴマーを得る場合、dおよび $e + f + g + h$ は加水分解反応におけるテトラアルコキシシランに対する水の量比によって制御することが出来るので、目的に応じて所望のd、 $e + f + g + h$ の値を選ぶことが可能である。

【0016】B成分はA成分と組み合わせる用いることによって塗布液の性能の発現時間、すなわち可使時間の延長や保存安定性に効果を発揮するものである。すなわち、B成分はA成分の高い反応性、特に、液の保存時での縮重合反応を抑制するものである。本発明中でアルコキシシランとして併用するA成分の効果を低下させないために、B成分の使用量はA成分の使用量に対してSi原子を基準としたmol換算で等mol以下で用いる。また、一般的に液全体における好適な濃度としては3重量%以上30重量%以下である。B成分の濃度がこの範囲よりも低いときは、塗布液の保存安定性が不良で、濃度がこの範囲よりも高い場合は、凹凸状の下地に製膜した際に、膜にクラックが生じやすく段差の平坦化が不完全なものとなりやすい。

【0017】本発明のC成分は後述のD成分と組み合わせる使用することにより効果を発揮するものであり、沸点が100℃以上170℃以下、さらに好ましくは100℃以上160℃以下の有機溶媒であり、前記A、B、D、E、F成分を均一に溶解させ得るものであれば特に限定されるものではない。C成分の沸点が170℃より高いとスピンコートした場合、基材の回転中での溶媒の揮発が遅くなり、厚膜が得難くなる。具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール等の脂肪族アルコール、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸n-プロピル、n-ヒドロキシ酪酸エチル、乳酸エチル、ヒドロキシ吉草酸メチル、iso-ヒドロキシ吉草酸エチル等のエステル類、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテルアルコール類、プロピレングリコール-1-メチルエーテル-2-アセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルエステル類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどの多価アルコールのヒドロキシ基を全てエーテル化したポリエーテル類さらにはトルエン、キシレン等を用いることができ、これらの溶媒は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0018】本発明のD成分は沸点が100℃未満で、

60℃以上の有機溶媒であり、前記A、B、C、E、F成分を均一に溶解させうるものであれば特に限定されるものではない。沸点が60℃より低いとスピンコート時の溶媒の揮発が速すぎ、均一な膜が得難くなったり、塗布液の保存時に揮発が起こり、液の安定性が低下するなどの問題がある。D成分としては具体的には、プロパノール、エタノール、メタノールなどの脂肪族アルコール、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパンなどのジエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、さらにはテトラヒドロフラン等を用いることができ、これらの溶媒は2種以上混合して用いてもよい。溶媒CおよびDはお互い相溶することが必要である。

【0019】溶媒C成分およびD成分は少なくともどちらか一方に水酸基を有する有機溶媒を用いることが好ましい。水酸基を有する有機溶媒を全く使用しない場合、ゾルゲル反応が進みにくくなり、場合によってはストライエーションや膜の不均一といった問題が生じやすくなる。水酸基を有するC成分としては、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール等の脂肪族アルコール、n-ヒドロキシ酪酸エチル、乳酸エチル、ヒドロキシ吉草酸メチル、iso-ヒドロキシ吉草酸エチル等のエステル類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテルアルコール類、等が挙げられる。また水酸基を有するD成分としては、エタノール、メタノール、プロパノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコールが挙げられる。また保存時の安定性から、好ましくは水酸基を有する有機溶媒と水酸基のない有機溶媒を組み合わせる使用することが好ましく、例えば1-メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類と、ジメトキシエタンなどのジエーテル類との組み合わせ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類と酢酸エチルなどのエステル類との組み合わせ等が挙げられる。

【0020】溶媒C、D成分は組み合わせる使用することが必要であり、それにより厚膜形成が可能でかつ凸凹を1回の塗布で平坦化しうる塗布液を得ることが出来る。溶媒C、D成分の使用量は、C成分に対するD成分の重量比(D成分重量/C成分重量)が、0.01以上3以下であることが好ましく、より好ましくは0.1以上2以下である。C成分に対するD成分の重量比が3を超えると、基材上での液の展開性が悪くなる、パーティクルが発生するなどにより均一な膜が得難くなったり、D成分の揮発による塗布液の濃度変化が大となり安定性が低下する、などの問題が生じやすい。またC成分に対するD成分の重量比が0.01より少ないと、スピンコートした際に基材の回転中での溶媒の揮発が遅くなり、塗布過程で進行するアルコキシシラン類の重合反応の反応率が低くなり、膜厚が小さくなる。

(5)

特開平10-316934

【0021】C成分およびD成分からなる溶媒の量は所望のシリカ分の濃度に応じて決めることができるが、通常、塗布液全成分中30重量%以上、好ましくは35重量%以上、75重量%以下とするのが良い。C成分およびD成分からなる溶媒の量が30重量%以下の場合、スピンコートした際に液の基盤への展開性が悪く、回転の中心部と周辺部の被膜の厚みの差が大きくなり好ましくない。

【0022】本発明のE成分である有機カルボン酸はF成分との併用でA成分とB成分のアルコキシシラン類のアルコキシ基の加水分解反応を進行させるために必要である。具体的には、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、水酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、 $n$ -酪酸などが挙げられる。中でも、シュウ酸、水酢酸、プロピオン酸が液の保存安定性の点で好ましい。カルボン酸の必要量はA成分とB成分のアルコキシ基の和の0.2当量以上1.5当量以下であるが、通常、塗布液全体の5重量%以上30重量%以下の範囲で用いられる。

【0023】F成分は、E成分によるA成分およびB成分のアルコキシ基の加水分解反応を促進するのに必要な触媒で、E成分と組み合わせて用いる。具体的には、硫酸などの無機酸のほか、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸等の有機スルホン酸等が用いられる。添加量はA成分とB成分を加えた全アルコキシシラン100重量部に対して0.01重量部以上5重量部以下、塗布液全成分中0.001重量%以上2.5重量%以下が必要である。F成分の量がこれ以下あるいはF成分を加えない組成の液を塗布しても被膜は形成されない。

【0024】また、同様なシリカ被膜の塗布液として、一般にはアルコキシシランをシリカ源とし水により加水分解された塗布液が知られているが、E成分の代わりに水を用いるとA成分の反応を制御することができず、水の添加直後に室温で瞬時にゲル化してしまうため、実用に耐えない。したがって、用いる各成分は水を含有しないかまたは極少量なことが好ましく、許容される水の含有量は塗布液全体の0.5重量%好ましくは0.1重量%以下である。水の含有量がこの範囲よりも多いとき、保存安定性が低下し、可使用時間が短縮し、塗布の際の膜厚ムラが生じやすいなどの問題が生じる。

【0025】本発明は上記6成分を必須成分とするが、その配合方法の1例を示すと、室温でCおよびD成分から選ばれる溶媒にE成分の低級カルボン酸とF成分の反応促進剤の酸を溶解し、この中へ、前述の範囲から選択される溶媒で希釈したA成分のトリアルコキシシランとB成分のテトラアルコキシシランまたはポリアルコキシシランを添加するのが一般的である。この混合液を室温で1日攪拌することで、所望の塗布液が得られる。こうして得られた本発明の塗布液をスピンコート法にてセラ

ミック、各種金属等の基材に塗布し、次いで、溶媒を揮発後に400℃以上で加熱硬化することにより目的とするシリカ被膜を得ることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、以下の実施例に於ける、塗布膜の特性は以下の方法で測定した。

(1)膜圧：膜厚測定計ラムダエース（株）大日本スクリーン製造製により、基盤上の塗膜から9箇所を任意に選んで膜厚を測定した値の平均値（Å）

(2)バラツキ：9点の膜厚測定データの最大値（または最小値）と平均値との差の絶対値を平均値で除した値（%）

(3)クラック：図1に示すシリコンウェハ上のシリカ段差基材上へ製膜後、断面方向からSEM（走査型電子顕微鏡）にて倍率10000倍で観察。0.5 $\mu$ m幅の凹凸10箇所を断面観察で認知できるクラックの数

(4)段差平坦化率：断面観察で、凹部の充填厚みを凸部の厚さで除した割合（%）

また、使用したメトキシシランオリゴマーは以下の方法で合成した。

【0027】ポリメトキシシランAの合成

メタノール37gにテトラメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ）117gを溶解し、0.05%塩酸11.1gを加え、65℃で2時間加熱して、加水分解縮合反応を進行させた。更に100℃に昇温し、2時間加熱してメタノールを除去してオリゴマーを得た。このオリゴマーのSi原子についてシロキサン結合数の分布を $^{29}\text{Si}$ -NMRによって測定し、この値からSi原子1個当りのシロキサン結合数の平均を求めたところ0.8であった。すなわち、示性式は $\text{SiO}_{0.8}(\text{OCH}_3)_{2.4}$ となる。この示性式を基に、Si原子1モル当りのオリゴマーの分子量を計算すると平均分子量115.7となった。以下、このオリゴマーをポリメトキシシランAと称す。

【0028】実施例1

1-メトキシ-2-プロパノール（沸点121℃）26.9gに水酢酸13.8gとp-トルエンスルホン酸0.28gを加えて攪拌した中に、1,2-ジメトキシエタン（沸点82℃）41.2gでハイドロトリメトキシシラン9.3g及びテトラメトキシシラン8.8gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。この液をさらに室温下で2日間静置した後、シリコンウェハ基盤に滴下し、3000回転/分の回転速度でスピンコートした。塗布後、直ちに150℃のホットプレート上で3分間溶媒を揮発させた後、オープン中で400℃、30分、窒素雰囲気下において加熱硬化させた。また、同様の塗布および硬化条件で図1に示すようなシリカ質の段を付けたシリコン基材にこの液を塗布

(6)

特開平10-316934

した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について測定した。結果を表-1に示した。

**【0029】実施例2**

1-メトキシ-2-プロパノール（沸点121℃）44.7gに氷酢酸18.1gとp-トルエンスルホン酸0.36gを加えて攪拌した中に、1,2-ジメトキシエタン（沸点82℃）19.9gでハイドロトリメトキシシランの12.2gとテトラメトキシシラン5.1gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。この液をさらに室温下で2日間静置した後、シリコンウェハ基盤に滴下し、3000回転/分の回転速度でスピコートした。塗布後直ちに150℃のホットプレート上で3分間溶媒を揮発させた後、オーブン中で400℃、30分加熱硬化させた。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0030】実施例3**

1-メトキシ-2-プロパノール（沸点121℃）26.9gに氷酢酸13.8gとベンゼンスルホン酸0.3gを加えて攪拌した中に、酢酸エチル（沸点77℃）41.2gでハイドロトリメトキシシラン9.3gとテトラメトキシシランの8.8gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0031】実施例4**

エタノール（沸点77℃）4.8gに氷酢酸18.0gとp-トルエンスルホン酸0.36gを加えて攪拌した中に、1,2-ジエトキシエタン（沸点121℃）60gでハイドロトリメトキシシラン12.2gとポリメトキシシランA5.1gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0032】実施例5**

2-エトキシエタノール（沸点135℃）44.7gに氷酢酸18.1gとp-トルエンスルホン酸0.1gを

加えて攪拌した中に、1,2-ジメトキシエタン（沸点82℃）21.1gでハイドロトリメトキシシラン12.2gとポリメトキシシランA3.9gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0033】比較例1**

2-エトキシエタノール（沸点135℃）44.7gに氷酢酸18.1gとp-トルエンスルホン酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール21.1gでハイドロトリメトキシシラン12.2gとポリメトキシシランA3.9gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0034】比較例2**

1-メトキシ-2-プロパノール（沸点121℃）26.9gに氷酢酸13.8gとp-トルエンスルホン酸0.3gを加えて攪拌した中に、酢酸ブチル（沸点126℃）41.2gでハイドロトリメトキシシラン9.3gとテトラメトキシシラン8.8gを希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌して塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0035】比較例3**

エタノール（沸点77.1℃）4.8gに氷酢酸18.0gとベンゼンスルホン酸0.36gを加えて攪拌した中に、酢酸エチル（沸点77℃）60gでハイドロトリメトキシシラン12.2gとテトラメトキシシラン5.1gを希釈混合した液に滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表-1に示した。

**【0036】****【表1】**

(7)

特開平10-316934

表 - 1

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
液調 製後 2日 後に 塗布	膜厚 (Å)	4560	3370	5980	3400	3290	2010	2200	7600
	パラツキ	2.5%	1.1%	2.0%	1.1%	1.2%	1.8%	1.4%	11%
	クラック	0	0	0	0	0	0	0	4
	段差平坦化率	80%	78%	85%	80%	79%	68%	68%	70%

【0037】

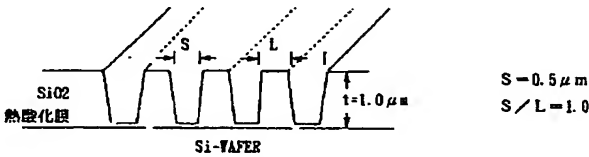
【発明の効果】本発明に係る塗布液は、特定の沸点を有する2種の溶媒を用いることにより、表-1からも明らかのように、クラックのない厚膜で下地を良好に平坦化

するシリカ被膜を形成しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用したシリカ質の段を付けたシリコン基材。

【図1】



評価用段差基材